

# Epoxy resin mixtures containing phosphorus acid/epoxy resin adducts

**Publication number:** JP8507813 (T)

**Publication date:** 1996-08-20

**Inventor(s):**

**Applicant(s):**

**Classification:**


- international: *B05D7/24; B29C39/00; B32B27/38; C08G59/14; C08G59/18; C08G59/20; C08G59/30; C08G59/32; C08G59/40; C08G59/50; C08J5/24; C08K5/3477; C08L63/00; C09D163/00; H01B3/40; H05K1/03; B05D7/24; B29C39/00; B32B27/38; C08G59/00; C08J5/24; C08K5/00; C08L63/00; C09D163/00; H01B3/40; H05K1/03; (IPC1-7): C08J5/24; H05K1/03; C08G59/18; B05D7/24; B32B27/38; C09D163/00*

- European: *C08G59/14H4; C08G59/14K8; C08G59/30D; C08G59/32F; C08G59/50K3D; C08G59/50K3D2; H01B3/40*

**Application number:** JP19940520606T 19940310

**Priority number(s):** DE19934308184 19930315; WO1994EP00749 19940310

**Also published as:**

 US5648171 (A)  
 RU2126426 (C1)  
 RU2116323 (C1)  
 PL176714 (B1)  
 PL175777 (B1)

more >>

Abstract not available for JP 8507813 (T)

Abstract of corresponding document: **US 5648171 (A)**

PCT No. PCT/EP94/00750 Sec. 371 Date Sep. 14, 1995 Sec. 102(e) Date Sep. 14, 1995 PCT Filed Mar. 10, 1994 PCT Pub. No. WO94/21706 PCT Pub. Date Sep. 29, 1994 Epoxy resin mixtures for producing preregs and composites that are available at low cost and can be processed well yield flame-retardant molding materials even without the addition of flame retardants, and these molding materials have a high glass transition temperature and also have an improved interlaminar adhesion and adhesion to copper when they contain the following components: a phosphorus-modified epoxy resin with an epoxy value of 0.02 to 1 mol/100 g, composed of structural units derived from (A) polyepoxy compounds with at least two epoxy groups per molecule and (B) at least one compound from the group consisting of phosphinic acids, phosphonic acids, pyrophosphonic acids and phosphonic acid half-esters, and an aromatic polyamine as the hardener.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-507813

(43) 公表日 平成8年(1996)8月20日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 G 59/18	N J L	8830-4 J	
B 0 5 D 7/24	3 0 2 U	7415-4 F	
B 3 2 B 27/38		9349-4 F	
C 0 9 D 163/00	P J D	8830-4 J	
// C 0 8 J 5/24	C F C	7310-4 F	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-520606  
 (86) (22) 出願日 平成6年(1994)3月10日  
 (85) 翻訳文提出日 平成7年(1995)9月14日  
 (86) 国際出願番号 P C T / E P 9 4 / 0 0 7 4 9  
 (87) 国際公開番号 W O 9 4 / 2 1 7 0 5  
 (87) 国際公開日 平成6年(1994)9月29日  
 (31) 優先権主張番号 P 4 3 0 8 1 8 4 . 3  
 (32) 優先日 1993年3月15日  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (D E)  
 (81) 指定国 E P (A T, B E, C H, D E, D K, E S, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), C A, C N, C Z, F I, H U, J P, K R, P L, R U, U S

(71) 出願人 シーメンス・アクチエンゲゼルシャフト  
 ドイツ連邦共和国、デー - 80333 ミュン  
 ヘン、ヴィッテルスバッヘルプラッツ、2  
 (71) 出願人 ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト  
 ドイツ連邦共和国、デー - 65926 フラン  
 クフルト・アム・マイン (番地無し)  
 (72) 発明者 フォン・ゲンツコウ・ヴォルフガング  
 ドイツ連邦共和国、デー - 91077 クライ  
 ンゼンデルバッハ、ツヴェッテュゲンヴェ  
 ーク、1  
 (74) 代理人 弁理士 江崎 光好 (外3名)

最終頁に続く

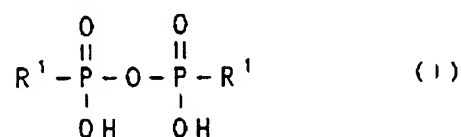
(54) 【発明の名称】 リン変性エポキシ樹脂、その製造方法およびその用途

## (57) 【要約】

本発明は、0～1モル/100gのエポキシ価を有し且つ(A)1分子当たり少なくとも2つのエポキシ基を持つポリエポキシド化合物および(B)ピロホスホン酸および/またはホスホン酸半エステルから誘導される構造単位を持つリン変性エポキシ樹脂に関する。更に本発明はこのリン変性エポキシ樹脂の製造方法並びにそれを成形体、塗料またはラミネートの製造に用いることに関する。

## 【特許請求の範囲】

1. 0～1モル／100gのエポキシ価を有し且つ
  - (A) 1分子当たり少なくとも2つのエポキシ基を持つポリエポキシド化合物および
  - (B) ピロホスホン酸および／またはホスホン酸半エステルから誘導される構造単位を含有するリン変性エポキシ樹脂。
2. リン含有量が樹脂を基準として0.5～13重量％である請求項1に記載のリン変性エポキシ樹脂。
3. エポキシ価が0.02～1モル／100gである請求項1または2に記載のリン変性エポキシ樹脂。
4. 1分子当りに平均して少なくとも1つのエポキシ基を持つ請求項1～3のいずれか一つに記載のリン変性エポキシ樹脂。
5. 樹脂の平均分子量M<sub>n</sub>が200～5000である請求項1～4のいずれか一つに記載のリン変性エポキシ樹脂。
6. 構成単位(A)の平均分子量M<sub>n</sub>が150～4000である請求項1～5のいずれか一つに記載のリン変性エポキシ樹脂。
7. 構成単位(A)が1分子あたり2～6個のエポキシ基を持つポリエポキシ化合物から誘導されている請求項1～6のいずれか一つに記載のリン変性エポキシ樹脂。
8. 構成単位(A)が多価フェノール、これらフェノール類の水素化生成物および／またはノボラックを基本成分とするポリグリシジルエーテルから誘導される請求項1～7の何れか一つに記載のリン変性エポキシ樹脂。
9. 構造単位(B)が式(I)

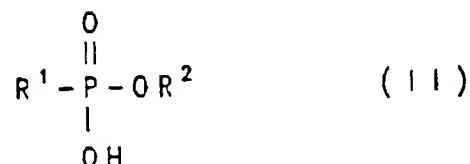


〔式中、R<sup>1</sup>は炭素原子数1～10、好ましくは1～6の炭化水素残基を意味する。〕

で表されるピロホスホン酸から誘導されている請求項1～8のいずれか一つに記載のリン変性エポキシ樹脂。

10.  $R^1$ が炭素原子数1～10、好ましくは1～6のアルキル、アリール、好ましくはフェニルまたはアルアルキルである請求項9に記載のリン変性エポキシ樹脂。

11. 構造単位(B)が式(II)



[式中、 $R^1$ は炭素原子数1～10、好ましくは1～6の炭化水素残基であり  
そして

$R^2$ は炭素原子数1～6、好ましくは1～4のアルキル基である。]

で表されるホスホン酸半エステルから択一的にまたは追加的に誘導される請求項9に記載のリン変性エポキシ樹脂。

12.  $R^1$ が炭素原子数1～10、好ましくは1～6のアルキル、アリール、好ましくはフェニル、またはアルアルキルである請求項11に記載のリン変性エポキシ樹脂。

13. 請求項1～12のいずれか一つに記載のリン変性エポキシ樹脂の製造方法において、(A)のポリエポキシ化合物および(B)のピロホスホン酸および／またはホスホン酸半エステルを不活性希釈剤中または希釈剤／溶剤なしで互いに反応させることを特徴とする、上記方法。

14. 反応を $-20^{\circ}\text{C}$ ～ $130^{\circ}\text{C}$ の温度で行う請求項13に記載の方法。

15. ポリエポキシ化合物とピロホスホン酸および／またはホスホン酸半エステルとの当量比が1:0.1～1:0.8である請求項13または14項に記載の方法。

16. 請求項1～12のいずれか一つに記載のリン変性エポキシ樹脂を、成形体、塗料またはラミネート、中でも電子技術分野の為のそれらを製造するのに使用する方法。

17. 請求項1～12のいずれか一つに記載のリン変性エポキシ樹脂を用いて製造された成形体、塗料およびラミネート。

## 【発明の詳細な説明】

## リン変性エポキシ樹脂、その製造方法およびその用途

本発明は、新規のリン含有エポキシ樹脂、その製法およびその用途に関する。この新規のリン含有エポキシ樹脂は耐炎性を示す他に、中でも良好な貯蔵安定性であることから加工が非常に容易である。

エポキシ樹脂は優れた熱的性質、機械的性質および電気的性質を有する反応性樹脂成形材料および塗料の製造に並びにラミネートの製造に今日では多量に使用されている。低分子量あるいはオリゴマー出発成分は種々の硬化剤、例えば無水カルボン酸、アミン、フェノール類またはイソシアネートの使用下にあるいはイオン重合によって反応して、高価値の熱硬化性物質をもたらす。エポキシ樹脂の別の長所はその加工性にある。このものは出発状態では低分子量であるかあるいはオリゴマーであって、加工温度で低い粘度を有している。それ故にこのものは複雑な電気材料あるいは電子材料の封入に並びに含浸法および注入法にも非常に適している。このものは適当な反応促進剤の存在下で十分に長い可使用時間を示し、通例の不活性無機系フィラーを多量に充填することもできる。

火災あるいは事故の場合に人を守るために並びに電気または電子機器の機能にある一定の時間の間持続することを保証するために、今日では電気工業においては硬化したエポキシ樹脂成形材料（硬化したエポキシ樹脂）に耐炎性がしばしば要求されている。このことは、硬化したエポキシ樹脂成形材料が自己消火性を有していなければならないことそして燃え広がってはならないことを意味している。詳細な要求は個々の製品に適用される基準に開示されている。電子あるいは電気工業で使用する硬化したエポキシ樹脂成形材料は、主としてUL 94 Vに従う燃焼試験の要求に合格しなければならない。

エポキシ樹脂を耐炎性とする可能な方法の総括的説明は、文献（例えば、Troitzsch, J., "International Plastics Flammability Handbook", 第二版、Carl Hanser 出版社、Munich、1990; Yehaskel, A., "Fire and Flame Retardant Polymers, Noyes Da

ta Corporation, ニュージャージー州、USA、1979)に記載されている。

エポキシ樹脂成形材料は今日ではハロゲン含有の、特に臭素含有の芳香族成分によって耐炎加工されている。問題の樹脂は一般にフィラーまたはガラス繊維を含有しておりそしてしばしば相乗効果成分として三酸化アンチモンも含有している。このことによる問題は、事故の際に炭化または燃焼が腐食を生ぜしめそして不利な条件のもとでは生態学的にまたは毒物学的に危険な分解生成物が生じ得る点である。燃焼による安全な廃棄物処分には、多大な技術的費用が必要とされる。

それ故に、規格で要求される難燃性をハロゲン化成分を添加せずに達成するエポキシ樹脂が非常に望まれている。

有機リン化合物を使用することが樹脂様物質の場合に耐炎性を達成させる有効な方法であることが判っている。エポキシ樹脂をリン酸エステルを基本成分とする添加物、例えばトリフェニルホスファートで変性することも既に試みられて来ている(ドイツ特許第1, 287, 312号明細書)。しかしながらこれらの化合物は特に高温のもとで硬化した物質から表面に移動し、誘電特性に影響しそして電食を生ぜしめる。

化学的に結合した燐を含むエポキシ樹脂は、市販のエポキシ樹脂を燐の種々の酸のP-OH基と反応させることによって得ることができる。この場合、オキシラン環にP-OH基が付加しそして同時に一部がエポキシ重合を起こしてもよい。この反応は、未だ反応性であり且つ硬化する際にネットワーク構造を構成するリン変性したエポキシ樹脂をもたらす。

エポキシ樹脂と酸性架橋剤としての燐酸、酸性燐酸エステルおよびピロリン酸ジエステルとの架橋反応の例は米国特許第2, 541, 027号明細書に開示されている。この場合には最初に相応する反応生成物のある程度製造し、次いで架橋反応させている。この反応生成物は貯蔵安定性でない。事実、同様な生成物が触媒量のいわゆるエポキシ硬化反応用促進剤として使用されている(フランス特許第2, 008, 402号明細書)。

エポキシ樹脂をホスホン酸で架橋させる試みも既に開示されている（Z A - 6 8 0 5 2 8 3号明細書）。

更に米国特許第4, 6 1 3, 6 6 1号明細書からは、リン酸モノエステルと未だ遊離エポキシ基を持ち且つ通例の架橋剤で硬化し得るエポキシ樹脂とより成る反応生成物が公知である。この生成物は特定の塗料および被覆材系にとって重要である。

それ故に本発明の課題は、耐炎性の他に高い貯蔵安定性を示し、色々なリン含有量を可能とし、簡単に且つ費用をかけずに製造することができそして中でも、フィラー高含有量であるのが通例である電気工業および電子工業の技術分野で使用するのに適しているリン変性されたエポキシ樹脂を提供することである。

本発明は、0～1モル／100gのエポキシ価を有し且つ

(A) 1分子当たり少なくとも2つのエポキシ基、好ましくは末端エポキシ基を持つポリエポキシド化合物および

(B) ピロホスホン酸および／またはホスホン酸半エステルから誘導される構造単位を含むリン変性エポキシ樹脂に関する。

更に本発明は、この種のリン変性エポキシ樹脂を製造する方法並びにこれを成形体、塗料およびラミネート（複合体）の製造に用いることおよびこれらの物質自体に関する。

本発明のリン変性エポキシ樹脂は、エポキシ樹脂次第で、一般に樹脂を基準として約0.5～1.3重量%のリン含有量を有している。このリン含有量はポリエポキシ化合物とピロホスホン酸／ホスホン酸半エステルとのモル比によって要求次第で調節することができる。更に、使用されるエポキシ樹脂の官能価によって、リン変性されたエポキシ樹脂1分子当たり平均して好ましくは少なくとも1つのエポキシ基を有しているべきであるとの要求に合わせることができる。

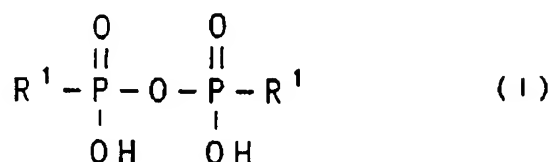
本発明のリン変性したエポキシ樹脂は、樹脂を基準として約1～8重量%、特に約2～5重量%のリン含有量を有しているのが好ましい。このものは好ましくは硬化し得る。平均して分子当たり少なくとも1つのエポキシ基、特に1～3つのエポキシ基を含有しているのが有利である。従って平均官能価は好ましくは少なくとも1、特に1～3である。エポキシ価は約0.02～1モル／100g



、特に約0.02～0.6モル/100gが有利である。更に、本発明のリン変性エポキシ樹脂は一般に約10,000まで、好ましくは約200～5000、特に好ましくは400～2000の平均分子量M<sub>n</sub>（数平均分子量：ゲルクロマトグラフィーによって測定：ポリスチレンが基準）を有している。

構成単位（A）の平均分子量M<sub>n</sub>（数平均分子量：同様にゲルクロマトグラフィーによって測定：ポリスチレンが基準）は一般に約9000まで、好ましくは約150～4000、特に約300～1800である。即ち、1分子当たり平均して2～6個のエポキシ基（官能価2～6）を持つポリエポキシ化合物から有利に誘導される。これらのポリエポキシ化合物は好ましくは芳香族アミン類、多価フェノール類、これらフェノール類の水素化合物生成物および／またはノボラックを基礎とするポリグリシジルエーテルが有利である（下記参照）。

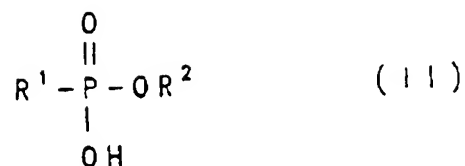
構造単位（B）は式（I）



〔式中、R<sup>1</sup>は脂肪族および／または芳香族の性質を持ち且つヘテロ原子またはヘテロ原子群で中断されていてもよい炭素原子数1～10、好ましくは1～6の炭化水素残基、好ましくは飽和または不飽和の直鎖状のまたは枝分かれた脂肪族残基、例えばアルキル、アルケニル、シクロアルキル、好ましくは炭素原子数1～8、特に炭素原子数1～6のもの、例えばメチル、エチル、n-およびイソプロピル、n-、イソ-および第三ブチル、種々のペンチル類およびヘキシル類、またはアリールまたはアルアルキル残基、例えば非置換のまたは好ましくは炭素原子数1～3の1～3個のアルキル残基で置換されているフェニル、またはアルキル残基中炭素原子数1～4のフェニルアルキル、例えばベンジル基である。〕

で表されるピロホスホン酸から誘導されるのが有利である。

更に構造単位（B）は式（II）



〔式中、 $\text{R}^1$ は式(I)の場合と同じ意味を有しておりそして $\text{R}^2$ は炭素原子数1～6、好ましくは1～4、特に好ましくは1または2である。〕

で表されるホスホン酸半エステルから誘導されるのが特に有利である。

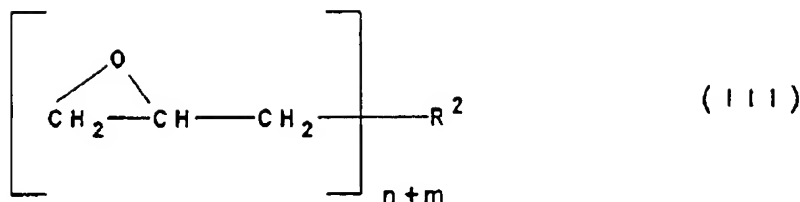
本発明のリン変性エポキシ樹脂は、耐炎性の他に良好な貯蔵安定性に特に特徴がある。

室温および最高50%の相対湿度のもとで96時間の後のエポキシ価の変化によって表される貯蔵安定性は一般に90%の値を超えず、100%の出発値を基準として好ましくは約95～100%の範囲で変動する。

本発明のリン変性エポキシ樹脂は、(A)のポリエポキシ化合物と(B)のホスホン酸半エステルとを好ましくは不活性溶剤(希釈剤)中でまたは適当に調整した反応操作にて無溶剤(無希釈剤)にて反応させることによって製造できる。

本発明に従って使用される——好ましくはハロゲン不含の——ポリエポキシ化合物は飽和または不飽和の脂肪族、脂環式、芳香族および／またはヘテロ環式であってもよい。更にこれらは、混合—または反応条件のもとで妨害となる副反応を引き起こさない置換基を有していてもよい。例えばアルキル—またはアリール—本発明に従って使用される——好ましくはハロゲン不含の——ポリエポキシ化合物は飽和または不飽和の脂肪族、脂環式、芳香族および／またはヘテロ環式であってもよい。更にこれらは、混合—または反応条件のもとで妨害となる副反応を引き起こさない置換基を有していてもよい。例えばアルキル—またはアリール置換基、エーテル基またはこれらの類似の基がある。種々のポリエポキシ化合物の混合物も使用できる。このポリエポキシ化合物の平均分子量 $M_n$ は約9000までであるが、一般に約150～4000、好ましくは300～1800である。

特に有利なかゝるポリエポキシ化合物は式(III)



〔各式、 $n$ は1～5、好ましくは1～3の整数であり、

$m$ は1～5、好ましくは1～3の整数であり、但し $n+m$ の合計は2～6、好ましくは2～4の整数であるべきであり、

$\text{R}^2$ は下記の $(n+m)$ 価の残基である：

— ポリエーテル類、ポリエーテルポリオール類、ポリエステル類またはポリエステルポリオール類；

— 飽和または不飽和の脂肪族および／または芳香族の特徴を有し且つヘテロ原子、例えば酸素および窒素によってまたはヘテロ原子群、例えば $-\text{NR}^1\text{CO}-$

(式中、 $\text{R}^1$ は上記と同じ意味を有する)によって中断されていてもよいおよび／またはこれらを含容していてもよく、その際に一般に少なくとも6個、好ましくは少なくとも12～30個の炭素原子を含容するこれらの炭化水素残基、好ましくはアリール基、特に置換されていてもよいが好ましくは非置換であるフェニル基を含容するもの；

— エポキシ化合物とポリアミン、ポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、OH基含有ポリエステル、ポリエーテル、ポリグリコール、水酸基—、カルボキシル基—およびアミノ基含有ポリオール、ポリカルボン酸、水酸基—またはアミノ基含有ポリテトラヒドロフラン；

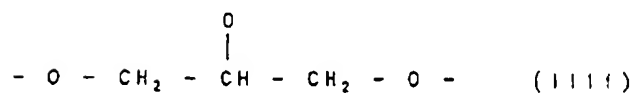
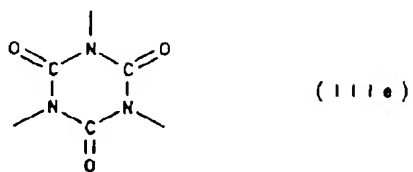
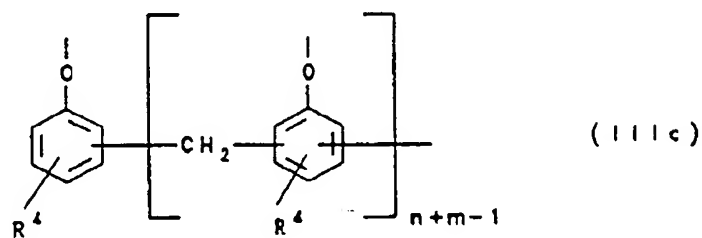
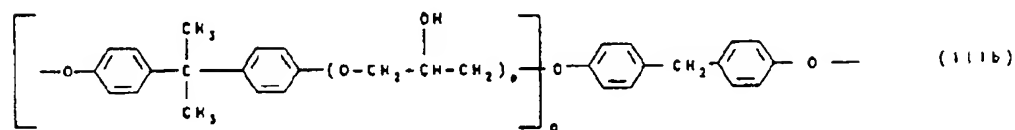
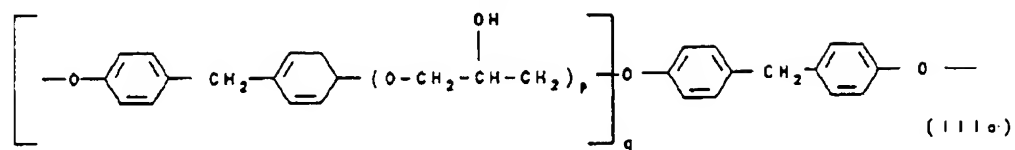
$\text{R}^2$ はこれらの残基の複数を意味し得る。〕

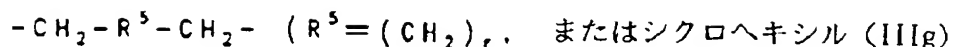
で表される。

$\text{R}^2$ はビスフェノールA—ジグリシジルエーテル、ビスフェノールF—ジグリシジルエーテルまたはそれらのオリゴマー、フェノール／ホルムアルデヒド—あるいはクレゾール／ホルムアルデヒド—ノボラックのポリグリシジルエーテル、テトラヒドロフタル酸、フタル酸、イソフタル酸またはテレフタル酸のジグリシジエステルの相応する残基並びにこれら残基の混合物を意味するのが特に有利

である。

これら残基  $R^2$  の幾つかは以下の式で示される：





これら式中、 $\text{R}^4$ は水素原子および／または $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ -アルキル残基であり、そして指数 $n$ および $m$ は上記の意味を有し、指数 $p$ は0または1であり、指数 $q$ は0～40、好ましくは0～10の整数でありそして指数 $r$ は4～8の整数である。

例えばこれらのポリエポキシ化合物には、多価、好ましくは二価のアルコール、フェノール類、これらフェノールの水素化合物生成物および／またはノボラック（一価または多価フェノール、例えばフェノールおよび／またはクレゾールとアルデヒド、特にホルムアルデヒドとを酸触媒の存在下に反応させた生成物）を基本成分とし且つ公知の様に例えば個々のポリオールとエピクロロヒドリンとを反応させることによって得られるポリグリシジルエーテルが適している。

多価のフェノールとしては、例えば以下のものが挙げられる：レゾルシン、ハイドロキノン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（ビスフェノールA）、ジヒドロキシジフェニルメタンの異性体の混合物（ビスフェノールF）、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルシクロヘキサン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルプロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1, 1-エタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1, 1-イソブタン、ビス（4-ヒドロキシ第三ブチルフェニル）-2, 2-プロパン、ビス（2-ヒドロキシナフチル）-メタン、1, 5-ジヒドロキシナフタリン、トリス（4-ヒドロキシフェニル）-メタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1, 1-エーテルがある。本発明においてはビスフェノールAおよびビスフェノールFが特に有利である。

多価脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテルもポリエポキシ化合物として

適している。この種の多価アルコールの例としては、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ポリアルキレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）-2, 2-プロパン

およびペンタエリスリトールが挙げられる。

更にポリエポキシ化合物としては、エピクロヒドリンまたは類似のエポキシ化合物と脂肪族-、脂環式-または芳香族ポリカルボン酸、例えば蓚酸、アジピン酸、グルタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、2,6-ナフタリンジカルボン酸および二量体化脂肪酸との反応によって得られる(ポリ)グリシジルエステルも適している。この例にはテレフタル酸ジグリシジルエステルおよびヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステルがある。

エポキシ基が分子鎖上にランダムに分布しそしてオレフィン性不飽和のエポキシ基含有化合物の使用下に乳化共重合によって製造できるポリエポキシ化合物、例えばアクリル-あるいはメタクリル酸のグリシジルエステルも幾つかの場合に有利に使用できる。

他の使用可能なポリエポキシ化合物には例えばヘテロ環系、例えばヒダントインエポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレートおよび/またはそのオリゴマー、トリグリシジル-p-アミノフェノール、トリグリシジル-p-アミノジフェニルエーテル、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジルジアミノジフェニルエーテル、テトラキス(4-グリシドオキシフェニル)-エタン、ウラゾールエポキシド、ウラシルエポキシド、オキサゾリジノン変性エポキシ樹脂を基礎とするものがある。更に芳香族アミン類、例えばアニリンを基礎成分とするポリエポキシド、例えばN,N'-ジグリシジルアニリン、ジアミノジフェニルメタンおよびN,N'-ジメチルアミノジフェニルメタンまたは-スルホンがある。別の適するポリエポキシ化合物は、Henry LeeおよびKris Nevilleの“Handbook of Epoxy Resins (エポキシ樹脂ハンドブック)”、McGraw-Hill Book Co.、1967; Henry Leeの専攻論文“Epoxy Resins (エポキシ樹脂)”、America Chemical Society, 19

70、Wagner/sarx、“Lackkunsthare”、Carl Hanser出版社(1971)、第174頁以降; “Angew., Makr

omol. Chemie”、第44巻(1975)、第151～163頁：ドイツ特許出願公開第2,757,733号明細書並びにヨーロッパ特許出願公開第0,384,939号明細書に開示されている。この文献をここに引用したことをとする。

特に有利に使用されるポリエポキシ化合物は、ビスフェノールA、ビスフェノールFおよびビスフェノールSを基本成分とするビスグリシジルエーテル（これらのビスフェノールとエピクロロ（ハロ）ヒドリンとの反応生成物）またはそれらのオリゴマー、フェノール／ホルムアルデヒドーおよび／またはクレゾール／ホルムアルデヒドーノボラックのポリグリシジルエーテル並びにフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラフタル酸および／またはヘキサヒドロフタル酸並びにトリメリット酸のポリグリシジルエーテル、芳香族アミンおよびヘテロ環式窒素塩基とのN-グリシジル化合物、例えばN,N-ジグリシジルアニリン、N,N,O-トリグリシジル-p-アミノフェノール、トリグリシジルイソシアヌレートおよびN,N,N',N'-テトラグリシジルービス-(p-アミノフェニル)-メタン、ヒダントイン-エポキシ樹脂およびウラシル-エポキシ樹脂並びに多価の脂肪族アルコール、例えば1,4-ブタンジオール、トリメチロールプロパンおよびポリアルキレングリコールのジ-およびポリグリシジル化合物である。更にオキサゾリジノン変性されたエポキシ樹脂も適している。この種の化合物は既に公知である(“Angew. Makromol. Chem.”、第44巻(1975)、第151～163頁並びに米国特許第3,334,110号明細書参照)。ここではビスフェノールA-ジグリシジルエーテルとジフェニルメタンジイソシアネートとの(適当な助触媒の存在下での)反応生成物を例示する。このポリエポキシ樹脂はリン変性エポキシ樹脂の製造の際に個々にまたは混合状態で存在していてもよい。ポリエポキシ樹脂としてはエポキシ化ノボラックを使用するのが有利である。

ポリエポキシ化合物との反応に使用されるピロホスホン酸は好ましくは式(I)で表されるものである。代表例としては以下のものが挙げられる：メタンピロホスホン酸、プロパンピロホスホン酸、ブタンピロホスホン酸およびフェニルピ

ロホスホン酸。

好ましい式 (II) で表されるホスホン酸半エステルとしては例えば以下のものが適している：メタンホスホン酸モノメチルエステル、エタンホスホン酸モノエチルエステル、プロパンホスホン酸モノエチルエステルおよびベンゼンホスホン酸モノメチルエステル。

式 (I) のピロホスホン酸無水物の製法は例えば公知の方法に従ってホスホン酸の脱水によって行われ、例えば Houben-Weyl、Methoden der organischen Chemie、第4版、第XII/1巻 (1963)、第606に説明されている。ホスホン酸半エステルは相応するホスホン酸ジエステルの、特に苛性ソーダによる部分加水分解によって (“J. Organometallic Chem.”、第12巻 (1960)、第459頁参照) または遊離ホスホン酸を相応するアルコールで部分的にエステル化することによって製造することができる。

ポリエポキシ化合物とピロホスホン酸あるいはホスホン酸半エステルとの当量比を変更することによって本発明のリン変性エポキシ樹脂のリン含有量は調整できる。一般にポリエポキシ化合物とピロホスホン酸および／またはホスホン酸半エステルとの当量比は1:0.1~1:1、好ましくは1:0.1~0.8、特に好ましくは1:0.1~1:0.4である。

溶剤（希釈剤）を本発明の方法で使用する場合には、これらは非極性でありそして好ましくは極性を有している。これらの例には、N-メチルピロリドン；ジメチルホルムアミド；エーテル、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、炭素原子数1~6の場合によっては分岐したアルキル残基を持つ一価アルコールのエチレングリコールモノーあるいはジエーテル、プロピレングリコールモノーあるいはジエーテル、ブチレングリコールモノーあるいはジエーテル；ケトン、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびこれらの類似物；エステル、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルグリコールアセテート、メトキシプロピルアセテート；ハロゲン化炭化水素：（環状）脂肪族および



／または芳香族の炭化水素、例えばヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、トルエン、種々のキシレン並びに約150～180℃の沸点範囲の芳香族溶剤（高沸点鉱油留分、例えばS O l v e s s o）がある。これらの溶剤は単独でも相互の混合物でも使用できる。

ポリエポキシ化合物とピロホスホン酸および／またはホスホン酸半エステルとの反応は一般に-20～130℃、好ましくは20～90℃で行う。

本発明のリン変性したエポキシ樹脂は、良好な耐炎性および高い貯蔵安定性を有している。即ち、このものはそのリン含有量を変更することが可能であり、簡単に且つ安価に製造できる。この樹脂は多くの用途分野で成形体、プレプレグ、塗料またはラミネート（複合材料）を製造する反応性樹脂として有利に使用されており、特に電気工業において絶縁の目的で使用される。このものは例えば電気部材のカバー、被覆および外装に、コイルの絶縁に、絶縁部材の製造におよび繊維状成分が挿入された複合体、特にプリント回路盤のためのラミネートの製造に適している。

本発明を実施例によって以下に更に詳細に説明する。

#### 実施例

メチルエチルケトンに溶解されたエポキシ化ノボラック（エポキシ価：0.56モル／100g、平均官能価：3.6）をピロホスホン酸と反応させ並びに2種類の異なるホスホン酸半エステルと反応させることによって、リン変性エポキシ樹脂が製造される。これらの溶液はこの場合には100℃のオイルバス温度で90分還流下に攪拌する。

#### 溶液の組成：

- a) 440重量部のノボラック、170重量部のメチルエチルケトンおよび60重量部のプロパンピロホスホン酸；
- b) 440重量部のノボラック、170重量部のメチルエチルケトンおよび70重量部のプロパンホスホン酸モノメチルエステル；
- b) 400重量部のノボラック、156重量部のメチルエチルケトンおよび56重量部のメタンホスホン酸モノエチルエステル；

#### 反応生成物a)、b)およびc)の性質：

a) エポキシ価 (0 時間および 96 時間後) :  $0.35 / 0.34$  モル /  $100\text{ g}$  ; リン含有量 3.3 %

a) エポキシ価 (0 時間および 96 時間後) :  $0.36 / 0.34$  モル /  $100\text{ g}$  ; リン含有量 3.4 %

a) エポキシ価 (0 時間および 96 時間後) :  $0.38 / 0.37$  モル /  $100\text{ g}$  ; リン含有量 3.4 %

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		Inter- national Application No. PCT/EP 94/00749
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 C08G59/14 H05K1/03		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 5 C08G C07F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,3 364 159 (A.C. HECKER, E.A.) 16 January 1968 see column 3, line 27 - line 32; claims ---	1-17
A	LU,A,57 192 (MERCK & CO) 16 May 1969 see claims -----	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  28 June 1994		Date of mailing of the international search report  5. 07. 94
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 581 & Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer  Deraedt, G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 94/00749

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-3364159		NONE	
LU-A-57192	16-05-69	US-A- 3862148	21-01-75
		AT-A- 297739	15-03-72
		AT-A- 298505	15-04-72
		AT-A- 292016	15-07-71
		BE-A- 723081	29-04-69
		CH-A- 505153	31-03-71
		DE-A- 1805679	04-06-70
		FR-A- 2017791	22-05-70
		GB-A- 1224086	03-03-71
		NL-A- 6814988	13-03-70
		SE-B- 362652	17-12-73

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	F I
H 0 5 K 1/03	6 1 0 L	7511-4E	
(72)発明者	フーバー・ユルゲン		
	ドイツ連邦共和国、デー・91058 エルラ		
	ンゲン、アム・ハイリゲンホルツ、6		
(72)発明者	カビッツァ・ハインリッヒ		
	ドイツ連邦共和国、デー・90765 フェー		
	ルト、ハンス・ザクス・ストラーセ、75		
(72)発明者	ボグラウ・ヴォルフガング		
	ドイツ連邦共和国、デー・91096 メーレ		
	ンドルフ、フランケンストラーセ、44		
(72)発明者	クライナー・ハンス・イエルク		
	ドイツ連邦共和国、デー・61476 クロン		
	ベルク、アルトケーニッヒストラーセ、11		
	アー		

## \* NOTICES \*

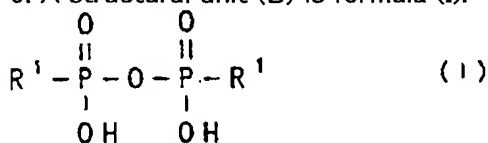
JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

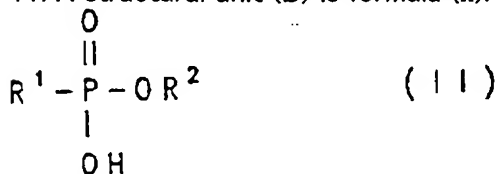
1. having the epoxy value of 0-1 mol/100 g -- and (A) -- the Lynn modified epoxy resin containing a structural unit derived in two epoxy groups from a \*\*\*\* polyepoxide compound and (B) Pirro phosphonic acid, and/or phosphonic acid half ester even if small per molecule.
2. Lynn modified epoxy resin according to claim 1 whose phosphorus content is 0.5 to 13 % of the weight on the basis of resin.
3. Lynn modified epoxy resin given in claim 1 \*\* whose epoxy value is 0.02-1 mol/100 g 2.
4. Lynn modified epoxy resin of any one statement of claim 1-3 which averages to per molecule and has at least one epoxy group.
5. Lynn modified epoxy resin of any one statement of claim 1-4 whose average molecular weight Mn of resin is 200-5000.
6. Lynn modified epoxy resin of any one statement of claim 1-5 whose average molecular weight Mn of constitutional unit (A) is 150-4000.
7. Lynn modified epoxy resin of any one statement of claim 1-6 currently derived from poly epoxy compound in which constitutional unit (A) has 2-6 epoxy groups per molecule.
8. Lynn modified epoxy resin of any of claims 1-7 derived from poly glycidyl ether to which constitutional unit (A) makes fundamental component hydrogenation products and/or novolac of polyhydric phenol and these phenols, or one statement.
9. A structural unit (B) is formula (I).



inside of [type, and R<sup>1</sup> -- 1-10 carbon atoms -- hydrocarbon residue of 1-6 is meant preferably. ]

The Lynn modified epoxy resin of any one statement of claim 1-8 which comes out and is \*\*\*\*\* (ed) from Pirro phosphonic acid expressed.

10. R<sup>1</sup> -- 1-10 carbon atoms -- desirable -- alkyl of 1-6, aryl, and the Lynn modified epoxy resin according to claim 9 that is phenyl or the aralkyl preferably.
11. A structural unit (B) is formula (II).



inside of [type, and R<sup>1</sup> -- 1-10 carbon atoms -- it is the hydrocarbon residue of 1-6 preferably -- and R<sup>2</sup> -- 1-6 carbon atoms -- it is an alkyl group of 1-4 preferably. ]

The Lynn modified epoxy resin according to claim 9 which comes out and is derived alternatively or additionally from phosphonic acid half ester expressed.

12. R<sup>1</sup> -- 1-10 carbon atoms -- desirable -- alkyl of 1-6, aryl, and the Lynn modified epoxy resin according to claim 11 that is phenyl or the aralkyl preferably.
13. In a manufacturing method of the Lynn modified epoxy resin of any one statement of claim 1-12, A described method being among an inactive diluent or making a poly epoxy compound of (A) and Pirro phosphonic acid of

(B), and/or phosphonic acid half ester react having a diluent/no solvent and mutually.

14. A method according to claim 13 of reacting at  $-20^{\circ}\text{C}$  to  $-130^{\circ}\text{C}$  temperature.

15. A method given in claim 13 or the 14th paragraph whose equivalent ratio with a poly epoxy compound, Piro phosphonic acid, and/or phosphonic acid half ester is 1:0.1 to 1:0.8.

16. How to use the Lynn modified epoxy resin of any one statement of claim 1-12 for manufacturing them for an electronic technical field also in a Plastic solid, a paint, or a lamination.

17. A Plastic solid, a paint, and a lamination which were manufactured using the Lynn modified epoxy resin of any one statement of claim 1-12.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

The Lynn modified epoxy resin, its manufacturing method, and its use This invention relates to the new Lynn content epoxy resin, its process, and its use.

Since this new Lynn content epoxy resin shows fire resistance and also is especially good storage stability, it is dramatically easy to process.

The epoxy resin is used for manufacture of a lamination at a row in manufacture of the reactive resin molding material and paint which have the outstanding thermal property, mechanical properties, and electric nature so much nowadays. the bottom of use of the hardening agent of versatility [ ingredient / low-molecular-weight - or / oligomer start ], for example, anhydrous carboxylic acid, amine, phenols, or an isocyanate — or it reacts by ionic polymerization and the thermosetting substance of an expensive value is brought about. Another strong point of an epoxy resin is in the processability. In the starting condition, this thing is low molecular weight, or is oligomer, and has low viscosity with working temperature. So, this thing is dramatically suitable for enclosure of the complicated electrical material or the electronic industry material in the row also at the impregnating method and the injection method. This thing can show working life long enough under existence of a suitable reaction accelerator, and can also be filled up with a usual inactive inorganic matter system filler so much.

In order to guarantee maintaining the function of electric - or electronic equipment during a certain fixed time in order to protect people in case of a fire or an accident, fire resistance is often demanded of the epoxy resin molding compound (hardened epoxy resin) hardened in electrician business nowadays. This means that the hardened epoxy resin molding compound must have self-extinguishing and that it must not spread. The detailed demand is indicated by the standard applied to each product. The hardened epoxy resin molding compound which is used by an electron or electrician business must pass the demand of a burning test which mainly follows UL94V.

All-inclusive explanation of the possible method of making an epoxy resin fire resistance, literature (for example, Troitzsch, J., and "International Plastics Flammability Handbook".) A second edition, a Carl Hanser publishing company, Munich, 1990;Yehaskel, A., "Fire and Flame Retardant Polymers, Noyes Data Corporation, New Jersey, USA, It is indicated to 1979.

Fire resistance processing of the epoxy resin molding compound is carried out by the aromatic component of bromine content of containing halogen nowadays. Generally resin in question contains a filler or glass fiber, and also often contains antimonous oxide as a synergistic effect ingredient. Carbonization or combustion makes corrosion produce in case of an accident, and the problem by this is a point which a dangerous decomposition product may produce ecologically or toxicologically under unfavorable conditions. Great technical expense is needed for the safe waste disposal by combustion.

So, an epoxy resin which attains the fire retardancy demanded by a standard without adding a halogenation ingredient is desired dramatically.

an organophosphorus compound — use — when things are resinoids, it turns out that it is an effective method of making fire resistance attain. To denaturalize an epoxy resin with the additive which makes phosphoric ester a fundamental component, for example, triphenylphosphate, has also already been tried (the German patent No. 1,287,312 specification). However, these compounds move to the surface from the substance especially hardened under the elevated temperature, and influence dielectric characteristics, and make electric corrosion produce.

The epoxy resin containing the chemically united phosphorus can be obtained by making a commercial epoxy resin react to P-OH radical of various acid of phosphorus. In this case, P-OH radical may add to an oxirane ring, and a part may cause an epoxy polymerization simultaneously. When this reaction is still reactivity and is hardened, it brings about the epoxy resin which constitutes network structure and which carried out Lynn denaturation.



The example of the crosslinking reaction of an epoxy resin, and phosphoric acid as an acid cross linking agent and acid phosphate \*\* pyrophoric acid diester is indicated by the U.S. Pat. No. 2,541,027 specification. In this case, the resultant which \*\*\*\*\* first is manufactured to some extent, and, subsequently crosslinking reaction is carried out. This resultant is not storage stability. In fact, the same output is used as what is called an accelerator for an epoxy hardening reaction of a catalyst amount (the France patent No. 2,008,402 specification).

The trial over which an epoxy resin is made to construct a bridge with phosphonic acid is also already indicated (the ZA-No. 6805283 specification).

The resultant which comprises a U.S. Pat. No. 4,613,661 specification from monoester phosphate and the epoxy resin which can still be hardened by a usual cross linking agent with an isolation epoxy group is publicly known. This output is important for a specific paint and a covering material system.

So, SUBJECT of this invention shows high storage stability besides fire resistance, and makes various phosphorus content possible. It is providing the epoxy resin suitable for being able to manufacture without spending expense simply and it being filler high content especially using it by the technical field of the electrician business which is usually, and electronic industry by which Lynn denaturation was carried out.

this invention has the epoxy value of 0-1 mol/100 g — and (A) — even if small per molecule — two epoxy groups. It is related with the Lynn modified epoxy resin including the structural unit derived from the polyepoxide compound which has an end epoxy group preferably and (B) Pirro phosphonic acid, and/or phosphonic acid half ester.

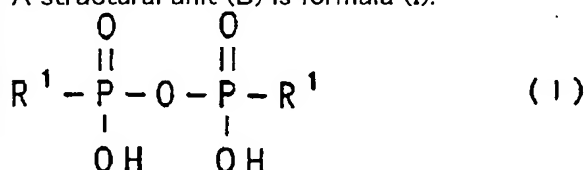
This invention relates to using for manufacture of a Plastic solid, a paint, and a lamination (complex) the method and this which manufacture this kind of Lynn modified epoxy resin, and these substance itself.

Generally the Lynn modified epoxy resin of this invention has about 0.5 to 1.3% of the weight of phosphorus content on the basis of resin according to the epoxy resin. By the mole ratio of a poly epoxy compound, and Pirro phosphonic acid / phosphonic acid half ester, this phosphorus content is dependent on a demand, and can be adjusted. It can double with the demand that it should average per [ by which Lynn denaturation was carried out ] one molecule of epoxy resins, and should have at least one epoxy group preferably with the functional value of the epoxy resin used.

As for the epoxy resin, as for, this invention carried out Lynn denaturation, it is preferred to have about 2 to 5% of the weight of phosphorus content especially about one to 8% of the weight on the basis of resin. This thing can be hardened preferably. It is [ per molecule ] advantageous at least one epoxy group and to contain 1-3 epoxy groups especially on the average. Therefore, average functional values are at least 1, especially 1-3 preferably. Especially epoxy value has about 0.02-1 mol/100 g of advantageous about 0.02-0.6 mol/100 g, the Lynn modified epoxy resin of this invention — general — up to about 10,000 — desirable — about 200-5000 — it has average molecular weight Mn (measurement: polystyrene with number average molecular weight: gel chromatography. standard) of 400-2000 preferably especially.

Generally average molecular weight Mn (measurement: polystyrene with gel chromatography [ Number average molecular weight : the same ]. standard) of a constitutional unit (A) is about 150-4000, especially about 300-1800 preferably to about 9000. That is, it is advantageously derived from the poly epoxy compound which averages per molecule and has 2-6 epoxy groups (functional values 2-6). These poly epoxy compounds have preferably advantageous poly glycidyl ether on the basis of the hydride output and/or novolac of aromatic amine, polyhydric phenol, and these phenols (refer to following).

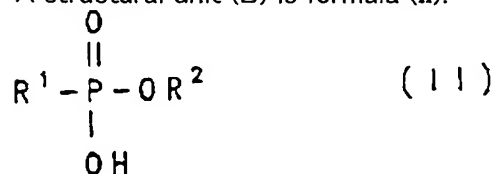
A structural unit (B) is formula (I).



1-10 carbon atoms from which R<sup>1</sup> may be interrupted for the hetero atom or the hetero atom group with aliphatic series and/or aromatic character among [type — desirable — the hydrocarbon residue of 1-6. The straight chain shape of saturation or an unsaturation preferably Or the aliphatic series residue which branched, for example, alkyl, the alkenyl, and cycloalkyl — desirable — 1-8 carbon atoms — especially — a thing with 1-6 carbon atoms. For example, methyl, ethyl, n- and isopropyl, n-, \*\*\*\*-, and tertiary butyl, It is various pentyl and hexyl, aryl, aralkyl residue, for example, unsubstituted or the phenyl preferably replaced by 1-3 alkyl residue with 1-3 carbon atoms, or phenyl alkyl with 1-4 carbon atoms in alkyl residue, for example, benzyl.

]

It is advantageous to come out and to be derived from the Pirro phosphonic acid expressed.  
A structural unit (B) is formula (II).



$\text{R}^1$  has the same meaning as the case of formula (I) among [type — and  $\text{R}^2$  — 1-6 carbon atoms — desirable — 1-4 — it is 1 or 2 especially preferably.]

It is advantageous to come out and to especially be derived from the phosphonic acid half ester expressed.

The Lynn modified epoxy resin of this invention has the feature especially in good storage stability besides fire resistance.

Generally the storage stability expressed under a room temperature and a maximum of 50% of relative humidity by change of the epoxy value of 96 hours after does not exceed 90% of value, but is preferably changed in about 95 to 100% of range on the basis of 100% of starting value.

the Lynn modified epoxy resin of this invention — the poly epoxy compound of (A), and the phosphonic acid half ester of (B) — desirable — the inside of an inactive solvent (diluent) — or it can manufacture by making it react with a non-solvent (non-diluent) in the reaction operation adjusted suitably.

本発明に従って使用される——好ましくはハロゲン不含の——ポリエポキシ化

\*\*\*\* may be the aliphatic series of saturation or an unsaturation, alicyclic, aromatic series, and/or heterocyclic.

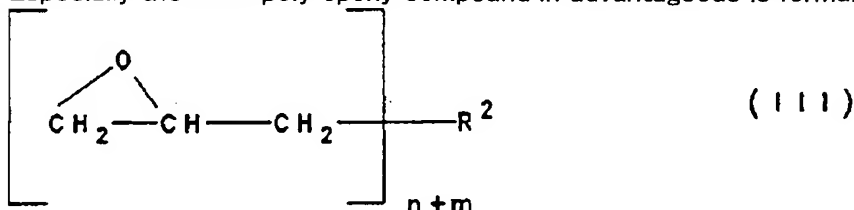
These may have a substituent which does not trigger the side reaction which is blocked under mixed - or a reaction condition. For example, alkyl or aryl

本発明に従って使用される——好ましくはハロゲン不含の——ポリエポキシ化

\*\*\*\* may be the aliphatic series of saturation or an unsaturation, alicyclic, aromatic series, and/or heterocyclic.

These may have a substituent which does not trigger the side reaction which is blocked under mixed - or a reaction condition. For example, alkyl or an aryl substituent, ether groups, or these similar bases exist. The mixture of various poly epoxy compounds can also be used. although average molecular weight  $\text{Mn}$  of this poly epoxy compound is to about 9000 — general — about 150-4000 — it is 300-1800 preferably.

Especially the \*\*\*\* poly epoxy compound in advantageous is formula (III).



[each formula and  $n$  — 1-5 — it is an integer of 1-3 preferably —  $m$  — 1-5 — it being an integer of 1-3 preferably, and, however, the sum total of  $n+m$  — 2-6 — it should be an integer of 2-4 preferably — : whose  $\text{R}^2$  is the residue of the following value ( $n+m$ ) - polyether, polyether polyol, polyester, or polyester polyol; Have the aliphatic series and/or the aromatic feature of saturation or an unsaturation, and - And a hetero atom, for example, oxygen and nitrogen — or hetero atom group, for example,  $-\text{NR}^1\text{CO}-$  (among a formula)  $\text{R}^1$  — the same meaning as the above — having — it may be interrupted — it carrying out, and/or these being contained and, Such hydrocarbon residue which generally contains at least six carbon atoms [ at least 12-30 ] preferably in that case, The thing:- epoxy compound and polyamine which contain preferably an aryl group, especially the phenyl group which is unsubstituted preferably although it may be replaced, Polyol, polycaprolactone polyol, OH radical content polyester, polyether, polyglycol, hydroxyl group -, carboxyl group - and amino group content polyol, polycarboxylic acid, and hydroxyl group - or amino group content polytetrahydrofuran;

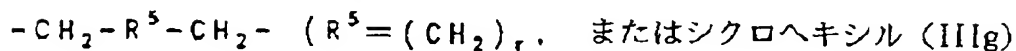
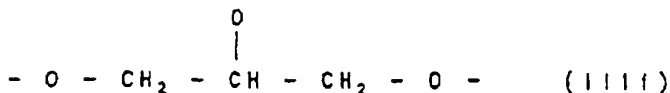
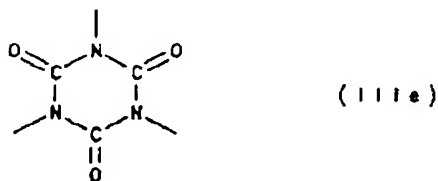
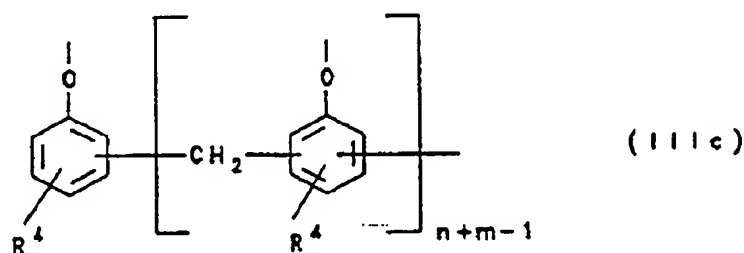
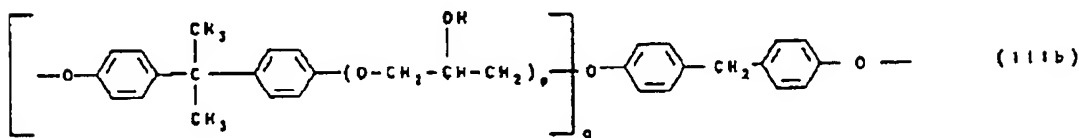
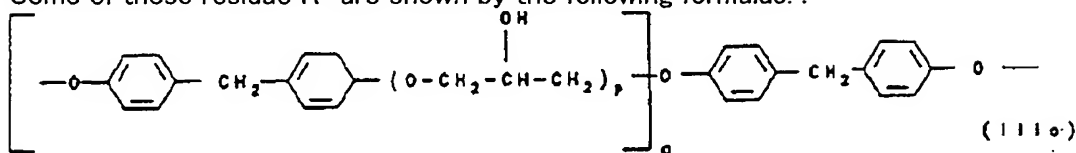
$\text{R}^2$  may mean the plurality of such residue. ]

It is come out and expressed.

$\text{R}^2$  Bisphenol A-diglycidyl ether, bisphenol F-diglycidyl ether, or those oligomer, Phenol / formic aldehyde, or poly glycidyl ether of cresol / formic aldehyde novolac, It is advantageous especially to mean the mixture of the residue in which diglycidyl ester of tetrahydrophthalic acid, phthalic acid, isophthalic acid, or terephthalic acid

\*\*\*\*s, and these residue.

Some of these residue  $R^2$  are shown by the following formulas.:



$R^4$  is hydrogen atom and/or  $C_1 - C_{10}$ -alkyl residue among these formulas, and the indices  $n$  and  $m$  have an above meaning, and the index  $p$  is 0 or 1 -- the index  $q$  -- 0-40 -- it is an integer of 0-10 preferably, and the index  $r$  is an integer of 4-8.

for example, -- these poly epoxy compounds -- \*\* value -- desirable -- alcohol of bivalence. phenols, the hydride output of these phenol, and/or novolac (monovalence or polyhydric phenol.) For example, phenol, and/or cresol and aldehyde, The poly glycidyl ether obtained by making into a fundamental component output which

made especially formaldehyde react under existence of an acid catalyst, and making each polyol and epichlorohydrin react so that it may be publicly known is suitable.

:resorcinol to which the following are mentioned as phenol of \*\*\*\*, for example, Hydroquinone, 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl) propane (bisphenol A), The mixture of the isomer of dihydroxydiphenylmethane (bisphenol F), 4,4'-dihydroxydiphenyl cyclohexane, 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimethyldi phenylpropane, 4,4'-dihydroxydiphenyl, 4,4'-dihydroxybenzophenone, Bis(4-hydroxyphenyl)-1,1-ethane, bis(4-hydroxyphenyl)-1,1-isobutane, There are bis(4-hydroxytertiary butylphenyl)-2,2-propane, bis-(2-hydroxynaphthyl)-methane, 1,5-dihydroxynaphthalene, tris-(4-hydroxyphenyl)-methane, and bis-(4-hydroxyphenyl)-1,1-ether. Especially in this invention, bisphenol A and the bisphenol F are advantageous.

The POGIGURISHIJIRU ether of polyhydric aliphatic alcohol is also suitable as a poly epoxy compound. As an example of this kind of polyhydric alcohol, 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, polyalkylene glycol, glycerin, trimethylolpropane, bis-(4-hydroxycyclohexyl)-2,2-propane, and pentaerythritol are mentioned.

As a poly epoxy compound, epichlorohydrin or similar epoxy compound and aliphatic series -, Alicyclic - or aromatic polycarboxylic acids, for example, oxalic acid, adipic acid, glutaric acid, The glycidyl ester obtained by a reaction with phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, tetrahydrophthalic acid, hexahydrophthalic acid, 2,6-naphthalene dicarboxylic acid, and dimerization fatty acid (poly) is also suitable. There are terephthalic acid diglycidyl ester and diglycidyl hexahydrophthalate in this example.

The poly epoxy compound which an epoxy group is distributed at random on a chain, and can be manufactured by emulsification copolymerization under use of the epoxy group containing compound of an olefin nature unsaturation, for example, an acrylic, and glycidyl ester of methacrylic acid can also be used advantageous in some cases.

To other usable poly epoxy compounds, for example, a heterocycle system, for example, a hydantoin epoxy resin, Triglycidyl isocyanurate and/or oligomer of that, Triglycidyl p-aminophenol, triglycidyl p-aminodiphenyl ether, tetraglycidyl ether diaminodiphenylmethane, tetraglycidyl ether diaminodiphenyl ether, tetrakis (4-glycidioxyphenyl)

- There is a thing on the basis of ethane, urazole epoxide, uracil epoxide, and an oxazolidinone modified epoxy resin. There is aromatic amine, for example, the polyepoxide which makes aniline a basic component, for example, N,N-diglycidyl aniline, diaminodiphenylmethane and N,N'-dimethylamino diphenylmethane, or a - sulfone. Another suitable poly epoxy compound Henry Lee and "Handbook of Epoxy Resins (epoxy resin handbook)" of Kris Neville, McGraw-Hill Book Co., the monograph of 1967; Henry Lee "Epoxy Resins (epoxy resin)", America Chemical Society, 1970, Wagner/sarx, "Lackkunsthare", a Carl Hanser publishing company (1971), It is indicated by 174th or subsequent ones page; "Angew., Makromol.Chemie", the 44th volume (1975), the 151st - the 163 pages : German patent application public presentation No. 2,757,733 specification, and the European Patent laying-open-of-application No. 0,384,939 specification. Suppose that the literature of this was quoted here. Especially the poly epoxy compound used advantageously, The screw glycidyl ether (resultant of the bisphenol of these, and EPIKURORO (halo) hydrin) which makes a fundamental component bisphenol A, the bisphenol F, and the bisphenol S, or those oligomer, Poly glycidyl ether and phthalic acid of phenol / formic aldehyde, and/or cresol / formic aldehyde novolac, Isophthalic acid, terephthalic acid, tetraphthalic acid and/or hexahydrophthalic acid, and poly glycidyl ether of trimellitic acid, Aromatic amine and N-glycidyl compound with a heterocyclic nitrogen base, For example, N,N-diglycidyl aniline, N,N,O-triglycidyl p-aminophenol, Triglycidyl isocyanurate and N,N,N',N'-tetraglycidyl ether bis-(p-aminophenyl)-methane, It is di- and the poly glycidyl compound of a hydantoin epoxy resin, an uracil epoxy resin and fatty alcohol of \*\* value, for example, 1,4-butanediol, trimethylolpropane, and polyalkylene glycol. The epoxy resin by which oxazolidinone denaturation was carried out is also suitable. This kind of compound is already publicly known (refer to "Angew.Makromol.Chem.", the 44th volume (1975), the 151-163rd page, and a U.S. Pat. No. 3,334,110 specification). Here, the resultant (under existence of a suitable co-catalyst) of bisphenol A-diglycidyl ether and diphenylmethane diisocyanate is illustrated. this poly epoxy resin — the time of manufacture of the Lynn modified epoxy resin — each — or it may exist by the mixed state. It is advantageous to use epoxidation novolac as a poly epoxy resin.

The Pirro phosphonic acid used for a reaction with a poly epoxy compound is preferably expressed with formula (I). :METAMPIRO phosphonic acid, the pro PAMPIRO phosphonic acid, BUTAMPIRO phosphonic acid, and FENIRUPIRO phosphonic acid in which the following are mentioned as an example of representation.

:methanephosphonic acid MMONO methyl ester and ethanephosphonic acid monoethyl ester for which the following are suitable as phosphonic acid half ester expressed with desirable formula (II), propane phosphonic acid monoethyl ester, and benzenephosphonic acid monomethyl ester.

The process of the Pirro phosphonic anhydride of formula (I) is performed by drying of phosphonic acid, for example in accordance with a publicly known method, For example, it is explained to Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, the 4th edition, XII/one the volume (1963), and the 606th. Partial hydrolysis (refer to

"J.Organometallic Chem.", the 12th volume (1960), and the 459th page) especially by caustic alkali of sodium of the phosphonic acid diester in which phosphonic acid half ester \*\*\*\*s

Or it can manufacture by esterifying isolation phosphonic acid selectively in the \*\*\*\*\* alcohol.

The phosphorus content of the Lynn modified epoxy resin of this invention can be adjusted by changing equivalent ratio with a poly epoxy compound, Pirro phosphonic acid, or phosphonic acid half ester. general -- the equivalent ratio with a poly epoxy compound, Pirro phosphonic acid, and/or phosphonic acid half ester -- 1:0.1-1:1 -- desirable -- 1:0.1 to 0.8 -- it is 1:0.1 to 1:0.4 especially preferably.

In using a solvent (diluent) by the method of this invention, these are non-polarity and have polarity preferably. For these examples, N-methyl-pyrrolidone; dimethylformamide; ether, For example, ethylene glycol mono- or - diether of monohydric alcohol with the alkyl residue which branched depending on the case with diethylether, tetrahydro FURANN, dioxane, and 1-6 carbon atoms, Propylene glycol mono- or - diether, butylene glycol mono- , or - diether; Ketone, For example, acetone, methyl ethyl ketone, methyl isopropyl ketone, Methyl isobutyl ketone, cyclohexanones, and these prototypes; Ester, For example, ethyl acetate, butyl acetate, ethylglycol acetate, methoxypropyl acetate; halogenated hydrocarbon : (annular) Aliphatic series and/or aromatic hydrocarbon, For example, there are hexane, heptane, cyclohexane, toluene, various xylene, and an aromatic solvent (a high boiling point mineral oil fraction, for example, SOLvesso) of an about 150-180 \*\* boiling range. Even if these solvents are independent, they can also use a mutual mixture.

Generally -20-130 \*\* of reactions with a poly epoxy compound, Pirro phosphonic acid, and/or phosphonic acid half ester are preferably performed at 20-90 \*\*.

The epoxy resin, as for, this invention carried out Lynn denaturation has good fire resistance and high storage stability. That is, this thing can change that phosphorus content and can be manufactured simply and cheaply. This resin is advantageously used in many use fields as reactive resin which manufactures a Plastic solid, prepreg, a paint, or a lamination (composite material), and is used for the purpose of an insulation especially in electrician business. This thing is suitable for manufacture of the lamination for the complex in which the fibrous component was inserted in the insulation of a coil in manufacture of an insulating member at covering of an electric member, covering, and the exterior, especially a printed circuit board.

An example explains this invention still in detail below.

The Lynn modified epoxy resin is manufactured by making the epoxidation novolac (epoxy value: 0.56-mol/100 g, and average functional value:3.6) dissolved in example methyl ethyl ketone react to Pirro phosphonic acid, and making it react to two kinds of different phosphonic acid half ester. These solutions are stirred under 90-minute flowing back at the oil bath temperature of 100 \*\* in this case.

The presentation of a solution: The novolac of a 440 weight section, methyl ethyl ketone of 170 weight sections, and pro PAMPIRO phosphonic acid of 60 weight sections;

b) The novolac of 440 weight sections, methyl ethyl ketone of 170 weight sections, and propane phosphonic acid monomethyl ester of 70 weight sections;

b) The novolac of 400 weight sections, methyl ethyl ketone of 156 weight sections, and methanephosphonic acid monoethyl ester of 56 weight sections;

The resultant a. 3.4% of 100 g; phosphorus-content a b) -- and character [ of c ]: -- a epoxy value (0-hour and 96 hours after): -- 0.35/0.34 mol/3.3% of 100 g; phosphorus content a epoxy value (0-hour and 96 hours after): - 0.36/0.34-mol/. Epoxy value (0 hour and 96 hours after): 0.38/0.37 mol/3.4% of 100 g; phosphorus content

[Translation done.]